

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-293866
(43)Date of publication of application : 05.12.1990

(51)Int.Cl. G03G 9/09
G03G 13/01
G03G 15/01

(21)Application number : 01-114211 (71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 09.05.1989 (72)Inventor : KAMITAKI TAKAAKI
SATO YOSHIHIRO
KOBAYASHI HIROYUKI
OSAKI ICHIRO

(54) COLOR IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain well balanced hues and spectral reflection characteristics and sufficient saturation by respectively specifying the components of respective color toners; magenta, cyan, yellow, and black.

CONSTITUTION: The magenta toner has polyester resin particles contg. a quinacridone pigment and a xanthene dye treated with a phenolic resin and a flow improving agent. The cyan toner has polyester resin particles contg. a copper phthalocyanine blue pigment and the flow improving agent. The yellow toner has polyester resin particles contg. an azo yellow pigment and the flow improving agent and the black toner has a polyester resin contg. a carbon black as a coloring agent and the flow improving agent. The well balanced hues and spectral reflection characteristics and the sufficient saturation are obtd. in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-293866

⑬ Int. Cl. 5

G 03 G 9/09
13/01
15/01

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月5日

J

6777-2H
6777-2H
7144-2HG 03 G 9/08 361
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 カラー画像形成方法

⑯ 特願 平1-114211

⑰ 出願 平1(1989)5月9日

⑮ 発明者	上瀧 隆晃	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑮ 発明者	佐藤 祐弘	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑮ 発明者	小林 広行	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑮ 発明者	大崎 一郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑯ 出願人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑰ 代理人	弁理士 豊田 善雄	外1名	

明細書

1. 発明の名称

カラー画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを使用する多色電子写真法を用いたカラー画像形成方法に於て、

該マゼンタトナーは、キナクリドン系顔料及びフェノール系樹脂で処理されたキサンテン系顔料を含有したポリエスチル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該シアントナーは、鋼フタロシアニン系ブルー顔料を含有したポリエスチル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該イエロートナーは、アゾ系イエロー顔料を含有したポリエスチル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該黒色トナーは、着色剤としてカーボンブラックを含有したポリエスチル樹脂及び流動向上剤を

有するトナーであることを特徴とするカラー画像形成方法。

(2) 現像スリーブ上及びキャリア表面に付着したカラートナーを感光ドラムに転移現像させるジャンピングなブラシ現像法を用いることを特徴とする請求項1記載のカラー画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、フルカラー複写機のカラー画像形成方法に関する。

【従来の技術】

近年、複写機等においてモノカラー複写からフルカラー複写への取扱が急速に進みつつあり、2色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化も大きくなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol22, No1(1983)や「電子写真学会誌」Vol25, No1, P52(1986)のごとく色再現性、階調再現性の報告もある。

しかし、テレビ、写真、カラー印刷物のように実物と直ちに対比されることはなく、又、実物よ

りも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとっては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

その方法は、先ず原稿からの光をトナーの色と彩色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静电潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回行い、レクストレーションを合せつつ、同一支持体上にトナーは重ね合せられ一回の走査によって最終のフルカラー画像が得られる。

この時用いられる現像方法としては、米国特許第3,810,552号記載のカスケード現像法、米国特許第3,871,063号記載の送気ブラシ法、その他タッピング法などがある。

ようく現像像に発生し、現像器内部でトナーとキャリアの強力な混合により、帶電劣化を生じ非画像部にトナーが付着する所謂カブリが出易いなどの問題点を有している。

数回の現像を行い、同一支持体上に色の異なる数種のトナー層の重ね合せを必要とするカラー電子写真法ではカラートナーが持つべき、必要かつ十分な条件としては下記の事項が挙げられる。

- (1) 走査したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げることのないように、トナー粒子の形が判別出来ないほどには完全滑融に近い状態となることが必要であり、そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならぬ。
- (2) 備成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

またトナーの電子写真特性として、下記事項が

特開平2-293866(2)

これらの中で、最も汎用的に用いられる方法は送気ブラシ法である。該方法はキャリアとして網、フェライトなど磁性を有する粒子を用いる。トナーと磁性キャリアとからなる現像部は磁石で保持され、その磁石の極界により、現像網をブラシ状に配列させる。この送気ブラシが光導電層上の静電潜像面と接触すると、トナーのみがブタシから静電潜像へ引き付けられ、現像を行うものである。

しかしこの方法は、現像部における送気ブラシ中の消費可能なトナーの割合が少ないため、極端に現像効率が低い。例えば全現像剤中の1~5%しか用いられない場合もある。また現像効率を高めるために多量の潤滑剤を使用すると、現像器の大型化、重量化を引き起こし、複写機の小型軽量化には不適となる。

特にフルカラー複写機は最低3台の上記現像器を必要とするためフルカラー複写機のコンパクト化は望むべくもない。

現実的には送気ブラシによる潜像の跡が目の

挙げられる。

- (1) 各トナーの摩擦帶電量がほぼ同じで、さらに環境保存性の少ない良好な帶電特性を有する必要性がある。
- (2) ホッパーから現像器への補給が円滑に行え、かつキャリアや現像剤と混合しやすい好ましい流动性及び混合性が必要である。

けれども、今まで上記の性能を全て備えたトナー現像法は存在しないのが現状である。

例えば、本出願人が特開昭59-26757号などで提案したごとく、3原色の3種のトナーよりなるカラートナーキットを用いてフルカラー用トナーとして用いるものもある。

しかしながら、これらの組合せは色調再現に対して比較的バランスが取れているが、電子写真特性については、耐保存安定性以外の荷電特性や線返し複写による耐久性については未だ改良すべき点を有している。

さらに上記提案は3色のトナーの重ね合せで黒色を得るために、これら3色の微妙な色調の差や

現像-転写-定着時の重ね合せの色が黒色の色調に反映し、トナーの製造工程時の各カラートナーの色合せの複雑さや複数プロセスの現像-転写工程及び定着工程を相対度の高いものとしなければならず、おのずと工程が複雑化し、コストアップの要因を形成していた。

また本出願人は、以前に、フルカラートナーキット及び現像剤、カラートナー組成物及び画像形成法を発明した。

この方法では、構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しているが、マゼンタトナーについては顔料系着色剤を用いている為、

① 顔料系着色剤を用いたイエロートナー、シアントナー、黒色トナーと比べ、摩擦帶電量がやや異なり、さらには帶電特性の理由依存性もやや異なる。従って、微妙なカラーバランスを要求されるハーフトーン画像に於ては、その要求を十分に満足するには至っていない。

② 顔料系着色と比べて着色剤の耐光性に劣る。

特開平2-293866(3)

従って、フルカラー画像を保存する場合、光照射によりマゼンタ色のみが徐々に退色してゆき、カラーバランスの悪い画像となってしまう。

③ さらに、塩化ビニル型のマットにコピー画像を挟んでおくと、トナー中の染料が塩化ビニル型のマットを汚染するという弊害も生じ易くなる。このことは、現像時にキャリアやスリープを汚染し、トナーの現像特性を低下させたり、転写機の定着工程に於て、着色剤が定着ローラーに付着する、いわゆるオフセット現象が発生し易いということでもある。従って、キャリア汚染などにより現像特性を低下させカブリが悪くなったり、又オフセットによりコピー画像を損したり、定着ローラーの寿命を短くする欠点がある。

そこで、耐光性に優れた顔料をマゼンタトナーに適用することが望ましいが、マゼンタ顔料のあを用いたトナーでは、本出願人が前述の比較例でも示したように、得られた画像は、彩度の落ちた

色再現性の悪いものとなる。

また、顔料-染料併用系のマゼンタトナーでは、彩度をあげることは可能であるが、併用系であるが故の欠点を有している。

それは、用いる染料と顔料の親和性が悪いため、分散工程中粘着樹脂中で相互が反発し合い色調の一化が難しい。また、それぞれの染顔料の粘着樹脂への相溶性が一様でない為、両者が同時に同一の分散状態にはならず、顔料が分散不良を起こしているか、或いは、分散時間が長くなり過ぎたことによる染料の分離が発生し易くなる。この様に着色剤が偏在したものトナーとして用いると、電子写真としての帶電特性に劣り、カブリの原因やトナーの樹内飛散による汚染、さらにはOHP画像の透光性をも低下させることになる。

つまり、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを有する多色電子写真法に於て、各トナーの色相バランスがとれ、十分な彩度を有し、かつ、各トナーの摩擦帶電特性がほぼ同じで、各トナーの現像特性をも低下すること

のないカラー画像形成方法は、存在しないのが現状である。

さらに近年に於ては、例えば特開昭62-299869号等で開示されている様に、コピー画像の高画質化を目的としてトナー粒径を小さくすることが望まれている。しかしながら、ただ単にトナー粒径を小さくすることにより、フルカラー画像の解像力や鮮映度を上げることはできても小粒径であるが故の種々の問題が生じてくる。

先ず第一に、前述した着色剤の分散である。トナー粒径を小さくすると、それだけ着色剤の偏在により摩擦特性に影響を受け易いのは自明の理である。従って、マゼンタのみならず他色の着色剤をも含めて、分散が良好でバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有するトナーが要求される。

さらに、トナーの小粒径化で表面積が増えることにより、トナーの帶電特性が、より環境の影響を受け易くなる。

さらに、トナーの小粒径化で表面積が増えるこ

特開平2-203866(4)

とにより、トナーの飛散性やカブリなどが悪くなる。さらに、トナーの小粒化でカブリが悪くなる。

以上述べて来たいろいろな問題に対して、それらを全て満足し得るフルカラー用トナー及びその現像法がないのが現状である。

【発明が解決しようとする課題】

しかるに本発明の目的は、前述した問題点を解決し、さらには粒径を小さくしたトナーにも対応できるカラー画像形成方法を提供するものである。

即ち本発明の目的は、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーに於て、バランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有するトナーを用いたカラー画像形成方法を提供するものである。

また別の目的は、耐光性に優れたマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを用いたカラー画像形成方法を提供するものである。

また別の目的は、環境安定性に優れた耐光特性を有するマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを用いたカラー画像形成方法を提供するものである。

また別の目的は、定着性が良好で特に耐オフセット性の良好な熱ローラー定着トナーを用いたカラー画像形成方法を提供することにある。

また別の目的は、飛散性の良好なマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを用いたカラー画像形成方法を提供することにある。

さらに別の目的は、飛散やカブリの少ないマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを用いたカラー画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明の特徴とするところは、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを使用する多色電子写真法を用いたカラー画像形成方法に於て、

該マゼンタトナーは、キナクリドン系顔料及びフェノール系樹脂で処理されたキサンタン系染料を含有したポリエスチル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該シアントナーは、焼成アロシアニン系ブルー顔料を含有したポリエスチル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該イエロートナーは、アゾ系イエロー顔料を含有したポリエスチル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該黒色トナーは、着色剤としてカーボンブラックを含有したポリエスチル樹脂及び流動向上剤を有するトナーを用いたカラー画像形成方法にあり、

現像スリープ上及びキャリア表面に付着した前記カラートナーを感光ドラムに転移現像させるシャンピング＆ブッシ(J/B)現像法を用いることがある。

本出願人は、以前に、フルカラートナーの色再現性について特に各色トナーがある色度範囲に入ることが重要であることを示した。

特にマゼンタトナーの場合、前述した様な欠点を有する。それは、着色剤として、

(1) 染料のみを用いると色再現性が良好な色度範囲に入らず、コピー画像は彩度の落ちたものとなる。

(2) また、染料のみであると、耐光性、現像特性、耐塩ビ性、定着性などに劣る。

(3) また、顔料・染料併用系であると、着色剤の分散が悪く、現像性、耐光性などの劣ったものとなる。

しかし、本発明者らは、既往検討の結果顔料・染料系で、樹脂で処理した染料を用いることにより染料のマイグレーションを防止し、さらには、顔料が有する良好な耐光性、現像特性、耐塩ビ性、定着性を損なうことなく、色再現性が良好な色度範囲にあるマゼンタトナーを得ることを可能とした。

この理由を本発明者らは、以下の様に推察した。

この処理染料は、フェノール樹脂によりキサン

特開平2-293866 (5)

テン系染料をフェノール樹脂中に包含一分散させたものであり、トナー中にこれらが分散された状態は、キサンテン系染料单味としてトナー中に溶解一分散した形で存在しているのではなく、染色一分散されたフェノール樹脂がトナー中に分散している形をとると考えられる。この場合、キサンテン系染料はフェノール樹脂中に包み込まれ、トナー中へ移行してトナーの現像特性などに悪影響を起こすことではなく、電着ローラーの汚染も著しく減少し、耐熱性・耐光性も向上する。

特に、樹脂処理しない染料を用いた場合、トナー表面に存在するキサンテン系染料がトナーの帶電性を低下させるが、特にフェノール樹脂で処理したキサンテン系染料を用いた場合、キサンテン系染料はトナー表面に存在して帶電特性を低下させることがない為、環境変化によるトナー带電性は安定しており、結って、カブリ、飛散などが良好になると考えられる。

さらに、本発明者は、フルカラー用黒色トナーの着色剤として、カーボンブラックを使用す

ることを検討した。

かかるカーボンブラックを用いた黒色トナーは、耐熱性が高く、4色のトナーが重なり合った部分は、深みのある黒色を呈する。よって、写真等のコピーに於ては、影かさが増大する。

以下、本発明を具体的に詳述する。

第1図を参照して本発明に係るカラー電子写真方法を適用するフルカラー電子複写機の一例を説明する。

感光ドラム1上に適当な手段で形成された静電潜像は矢印の方向へ回転する回転現像ユニット2に取り付けられた現像筒2-1中の現像剤により可視化される。この現像トナーはグリッパー7によって転写ドラム6上に保持されている転写材に、転写電極8により転写される。

次に2色目として回転現像ユニットが回転し、現像筒2-2が感光ドラム1に対向する。そして現像筒2-2中の現像剤により現像され、この現像トナーも前記と同一の転写材上に並んで転写される。

特にかぶり、相引跡という点に於いてより好ましい。

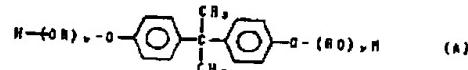
即ち、現像スリープ13と静電潜像を有する感光ドラム1の間に交換成分と既存成分からなるバイアス電界を印加し、現像スリープ13と感光ドラム1とで形成される空間の容積に対して該現像スリープ13の現像部のキャリアの占める容積が1.5～40%であり、好ましくは1.0～30%であり、前記交換成分の電界を周波数1000～10000Hzとし、ビーカトゥーピーク電圧を静電潜像を破壊せず且つ現像紙に於て、キャリアを前記現像スリープ13と感光ドラム1間を移動させる電圧とし、該現像部に於て、現像スリープ13上のトナー及びキャリア表面に付着するトナーを感光ドラム1に転写現像する方法である。

本発明に用いられるフルカラー用トナーオリエスチル樹脂の組成は以下の通りである。

すなわち、かかる組成は、全成分中41～55.00%がアルコール成分であり、55～49.00%が油成分である。

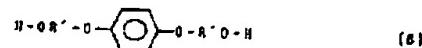
特開平2-293866 (6)

アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ベンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、辛オクチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、又は(A)式で表わされるビスフェノール誘導体；



(式中Rはエチレン又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は2~10である)

又(B)式で示されるクオール類；



[式中R'は-CH₂CH₂-又は-CH₂-CH-又は



等のジオール類。

グリセリン、ソルビット、ソルビタン等の多価アルコール類が挙げられる。

また、会酸成分中50 mol%以上を含む2個のカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アシピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物またさらに、炭素数5~14のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フル酸、マレイン酸、シトロ酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられ、又、3個以上のカルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフュノンテトラカルボン酸やその無水物等が挙げられる。

本発明の実施上特に好ましいポリエステル樹脂

のアルコール成分としては、前記(A)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物；こはく酸、ロードセニルコハク酸又はその無水物、フル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸類、トリメリット酸又はその無水物のトリカルボン酸類が挙げられる。

これは、これらの酸、アルコールで得られたポリエステル樹脂がシャープな磨耗特性を示す、フルカラー用及び熱ローラー定着用トナーとして滑り性が良好で、耐オフセット性に優れているからである。

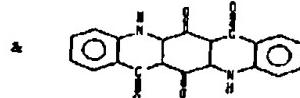
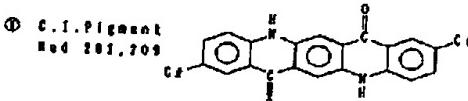
さらに、ここで得られたポリエステル樹脂のガラス転移温度は、50~75℃好ましくは55~85℃、さらに数平均分子量が1,500~2,000好ましくは2,000~5,000、重量平均分子量が6,000~150,000好ましくは10,000~100,000であることが望ましい。

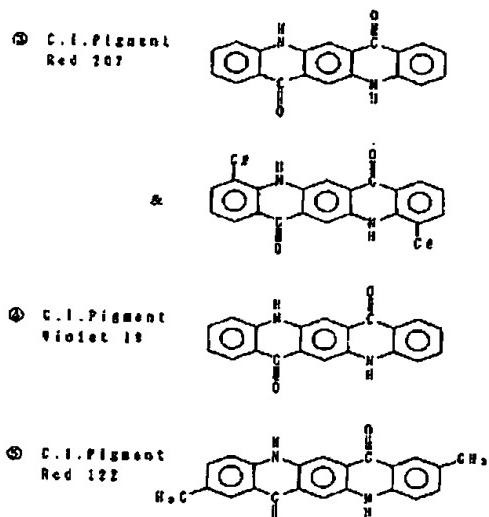
またその酸価は、50以下好ましくは50以下、OH価は、50以下好ましくは30以下であることが望

ましい。これは、分子鎖の末端基数が増えるとトナーにしたとき、トナーの電荷特性に於て環状位容性が大きくなる為である。

本発明に用いられるマゼンタ用キナクリドン系顔料とキサンチン系顔料は、以下の通りである。
キナクリドン系顔料の代表例としては、

構造式





などがある。中でも④ C.I.Pigment Red 122は特にマゼンタ用着色剤として適している。

に適している。

また、本発明で用いられるキサンテン系染料専用のフェノール樹脂は、そのモノマー構成として以下のものが挙げられる。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレート、アルキルフェノール、パラフェニルフェノール、ビスフェノールA等、又、アルデヒド類として、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール等、公知のものが全て使用可能である。

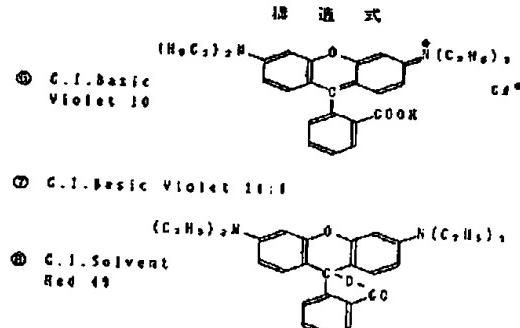
中でも、特にトルーブチルフェノールとホルムアルデヒドの複合物であるフェノール樹脂を用いることが塗料の分散状態が良好であり、好ましい。

本発明に於けるキサンテン系染料をフェノール樹脂で処理する方法としては、

- (1) キサンテン系染料とフェノール樹脂を二本ロールミル、バンパリーーキサー、ニーダー、三本ロールミルなどにより摩擦混練させる方法、

特開平2-293866 (ア)

又、本発明に用いるキサンテン系染料の代表例としては、



が挙げられる。

④～⑥はいずれも鮮明な青味系ピンク色を有している。

⑦は遮蔽性染料であるため、芯子の吸収性があり、また樹脂との相溶性を考慮すると、本発明においては、油溶性であり、樹脂との相溶性に優れ、着色力が大きいC.I.Solvent Red 49、が特

(1) フェノール樹脂を適当な溶媒に溶解し、そこにキサンテン系染料を溶解又は分散させた後に溶媒を除去、乾燥する方法、

(2) フェノール、ホルムアルデヒドの混合物にキサンテン系染料を溶解分散させ、アルカリを加えて加熱三次元化する方法、

(3) フェノール、ホルムアルデヒドの混合物にキサンテン系染料を溶解分散させ、酸触媒下でノボラック樹脂を作つておき、これに硬かけ剤としてヘキサメチレンテトラミンなどを加えて硬化する方法、

などが挙げられる。

これらの方でフェノール樹脂処理されたキサンテン系染料は、乾燥、粉砕した後、接着樹脂であるポリエステル樹脂と採取混練し、均一に分散せしめられる。

また本発明に於て、フェノール樹脂にてキサンテン系染料を処理する場合、キナクリドン系樹脂もキサンテン系染料と同様に分散させ処理することもできる。

特開平2-293866 (B)

また本発明に於けるキサンテン系染料に対する処理用フェノール樹脂の割合は、100 : 10~100 : 200 であることが好ましい。これは、本発明者らの詳細なる検討の結果、染料に対してフェノール樹脂量が100 : 10より少なくなると、前述した様なフェノール樹脂による染料のマイグレーション防止効果等の処理効果が殆どなくなる。フェノール樹脂は元素熱や脱素等により変色し易いことが知られているが、逆に、フェノール樹脂を100 : 100 より多くすると、その変色したフェノール樹脂の色がコピー画像の品質を著しく低下させる。よって、上記使用範囲で処理することが、コピー画像をおとすことなく、染料のマイグレーション防止効果があり非常に有効である。

本発明に用いる銅フタロシアニン系ブルー顔料としては、C.I.ビグメントブルー19, C.I.ビグメントブルー16, C.I.ビグメントブルー17又は⑤式で示される構造を有するフタロシアニン各格にタルイミドメチル基を1~8個置換した銅フタロシアニン顔料などである。

ロー-14, C.I.ビグメントイエロー-13, C.I.ビグメントイエロー-17などが挙げられる。

着色剤の含有量としては、OPPフィルムの透通性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.5~7重量部が望ましい。

12重量部を越えると、イエローの混合色であるグリーン、レッド、又、画像としては人間の肌色の再現性に劣る。

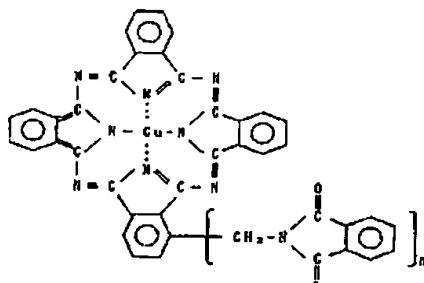
その他のマゼンタ(顔料と樹脂処理した染料を合わせて用いる量)、シアンのカラートナーについては、結着樹脂100重量部に対しては15重量部以下、より好ましくは0.1~9重量部が望ましい。

また、マゼンタの場合、前述した染料及び顔料の長所のみを生かすには、その使用比率は以下の範囲にあることが好ましい。

研磨処理染料量：顔料 = 1 : 100 ~ 10 : 1
より好ましくは1 : 50~5 : 1が望ましい。

特に2色以上の着色剤を併用して用いる黒色ト

④銅フタロシアニン顔料



$n = 1 \sim 5$

本発明に用いるアゾ系イエロー顔料としては、C.I.ビグメントイエロー-1, C.I.ビグメントイエロー-2, C.I.ビグメントイエロー-3, C.I.ビグメントイエロー-4, C.I.ビグメントイエロー-5, C.I.ビグメントイエロー-6, C.I.ビグメントイエロー-7, C.I.ビグメントイエロー-10, C.I.ビグメントイエロー-11, C.I.ビグメントイエロー-12, C.I.ビグメントイエロー-13, C.I.ビグメントイエ

ナーについては20重量部以上の着色剤量の添加はキャリアへのスペント化を生じ易くなるのみではなく、着色剤がトナー表面に多く露出することによるトナーのドラム附着や、定着剤の不安も増加させる。従って、着色剤の量は結着樹脂100重量部に対して3~15重量部が好ましい。

黒色トナーの着色剤に使用されるカーボンブラックの粒径は、50~70μmであり、好ましくは50~60μmである。粒径が50μm未満のカーボンブラックを含有したトナーは、色度が昔味に移行し、鮮烈な黒色が得られないばかりでなく、カーボンブラックの分散が非常に困難となり、トナー表面に露出するカーボンブラックが不均一となる。よって、流动性向上剤の付着性が悪化し流动性が著しく低下するため良好な摩擦帶電量が得られず、結果としてカブリヤトナー飛散の原因となる。また、粒径が70μmを越える場合は、カーボンブラックの黒色度が低く、鮮烈な黒色を呈する画質は得られない。

また、このカーボンブラックの吸油量は、50~

特開平2-293866 (B)

100cc/100g であり、好ましくは 60~80cc/100g である。吸油量が 100cc/100g を越えると、カーボンブラックのストラクチャーが長くなり、導電性が増加するとともにトナーの摩擦帶電量が低下し、カブリや飛散の原因となる。また吸油量が 50cc/100g 未満であると、高画像濃度が得られない。

樹脂中に含有される該カーボンブラックは、結着樹脂 100 重量部に対して 1.1 ~ 10.0 重量部、好ましくは 3.0 ~ 6.0 重量部である。カーボンブラック含有量が 1.1 重量部未満であると、高画像濃度が得られず、ベタ部一様性が低下し、10.0 重量部を越えると、充分な摩擦帶電量が得られない。

上記カーボンブラックの物性測定において、数種は走査電子顕微鏡写真の粒子径を直接選別的にカウントすることにより測定した。

又、吸油量の測定法については後記の通りとする。

本発明に係るトナーには、負荷電特性を安定化

するため、荷電剤剤を配合することも好ましい。その際トナーの色調に影響を与えない無色または淡色の負荷電性調節剤が好ましい。負荷電制御剤としては、例えばアルキル酸化シリチル酸の金属錯体（例えば、ジーターシャリーブチルシリチル酸のクロム錯体または鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には、結着樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~ 1.0 重量部、好ましくは 0.5 ~ 0.8 重量部添加するのが良い。

以上前述した材料を用いて得たマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー、黒色トナーの分級品の（後述するシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタンなどの運動向上剤を有しない着色剤含有樹脂粒子）粒度分布は、体積平均粒径が 4.0 ~ 16.0 μm 、好ましくは 6.0 ~ 14.0 μm 、個数平均分布の 5.04 μm 以下が 50% 以下、好ましくは 40% 以下であり、体積平均分布の 20.2 μm 以上が 9.96% 以下、好ましくは 5% 以下であり、さらに、体積平均粒径と個数平均粒径の比 $(\text{Vd} - \text{Vn})/\text{Vd}$

（個数平均粒径）が 1.7 以下、好ましくは 1.4 以下であることが望ましい。

これは、体積平均粒径が 16.0 μm を越えかつ／又は体積平均分布の 20.2 μm 以上が 9% を越えると、画像のダツキキや文字のこじみ等、所謂飛び散りが悪化する傾向が高まるからである。

又、体積平均粒径が 4.0 μm 未満かつ／又は個数平均分布の 5.04 μm 以下が 50% を越えると、特に高温高湿の環境下では、トナーの飛散量が多くなり、帶電界面イヤーの汚染、現像剤構成物質ファイバー部の汚染、さらには、飛散物の運動部への蓄積による可動不燃の原因となる。又、特に低温低湿の環境下では、トナー粒子（個当りの摩擦帶電量が非常に大きくなり、その結果、感光ドラム上の静電潜像の固定部に現像されるトナー量が少なくなり、得られた複写画像の濃度が低いものであったり、色再現の悪いものとなる。さらに、感光ドラム上の静電潜像の非固定部に少量でも飛散付着した場合、カブリやクリーニング不良の原因となることが多い。

又、体積平均粒径と個数平均粒径の比率が 1.7 を越えると、数種分布が広いことにより、トナーの摩擦帶電分布も広くなり、逆極性帯電（本発明に於ては正帯電）トナーが多く発生する。この結果、カブリの悪い画像となる。

本発明に用いられる運動向上剤としては、着色剤含有樹脂粒子に添加することにより、運動性が添加前後を比較すると倍加しうるものであれば、どのようなものでも使用可能である。

例えばフッ素系樹脂粉末、すなわちフッ化ビニリデンquin粉末、ポリテトラフルオロエチレン粉末など；又は脂肪族金属塩、すなわちステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉄など；又は金属酸化物、すなわち酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛粉末など；又は依然シリカ、すなわち板式製法シリカ、乾式製法シリカ、それらシリカにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルなどにより表面処理を施した物理シリカなどがある。

好ましい運動向上剤としては、ケイ素ハロゲン

特開平2-203866 (10)

化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。



又、好みしい流動向上剤としては、上記製造工程と同様にして得られる酸化アルミニウム、酸化チタンが挙げられる。

その粒径は平均の一次粒径として、0.001～2 μmの範囲内である事が望ましく、特に好みしくは、0.002～0.2 μmの範囲内の微粉体を使用するのが良い。

本発明に用いられるケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

AEROSIL	130
(日本エアロジル社)	200

300
380
T7400
MOX170
MOX 80
COM 84

CB-0-SIL
(Cabot Co.)

K- 6
MS- 7
MS-75
HS- 5
ER- 5

Racker HKR N 20
(WACKER-CHEMIE GMBH社)

VLS
N20E
T10
T40

B-G Fine Silica
(ダクコーニング Co. 社)

Frasol

(Frasol 社)

さらには、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に蘸水化処理した

処理シリカ微粉体を用いることがより好みしい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された蘸水化度が30～80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好みしい。

蘸水化方法としては、シリカ微粉体と反応、あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。

好みしい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

その様な有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルシクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、アロマチルジメチルクロロシラン、ヨーコロエチルトリクロロシラン、ヨーコロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン

、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当たり2から11個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSIに結合した本駆基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

その処理シリカ微粉体の粒径としては0.003～0.1 μmの範囲のものを使用することが好みしい。市販品としては、タタノックス-500(タルコ社)、AEROSIL R-972(日本エアロジル社)などがある。

着色剤含有樹脂粒子への添加量としては、該樹脂粒子100重量部に対して0.01～10重量部、好みしくは0.1～5重量部である。0.01重量部末端で

特開平2-293866 (11)

は、流動性向上に効果はなく、10重量部を超えると、カブリや文字のにじみ、墨内飛散を助長する。

本発明に使用されるキャリアとしては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金または酸化物及びフェライトなどが使用できる。又その製造方法として特別な制約はない。

又、上記キャリアの表面を樹脂等で被覆する系は、前述のJIS 規格法において特に好ましい。その方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等、従来公知の方法がいずれも適用できる。

キャリア表面への固着物質としては、トナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン共合体、ポリファ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、クターシャーリープチルシリチ

ル酸の金属錯体、ステレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアシド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料及びそのレーキ、シリカ原粉末、アルミニナ原粉末などを单独或は複数で用いるのが適当であるが、必ずしもこれに制約されない。

上記化合物の処理量は、キャリアが前記条件を満足するよう適宜決定すれば良いが、一般には重量で本発明のキャリアに対し0.1～30重量%（好ましくは0.1～10重量%）が望ましい。

これらキャリアは、150 メッシュバス、400 メッシュオンのものが、70重量%以上あり、かつ、その平均粒径は10～100 μm、好ましくは20～70 μmを有することが好ましい。

特に好ましい樹脂としては、Cu-Zn-F₂の3元素のフェライトであり、その表面をステレン系樹脂又はステレン系樹脂とフッ素系樹脂でコーティングしたものが挙げられる。これらの樹脂は、本発明のカラー規格法に於けるトナーに対し、摩擦帶電付与能力が高いだけでなく、環境の影響を受

けにくい安定した摩擦帶電付与能力を有している。

ステレン系樹脂としては、ポリステレン又はステレンヒドロ化可能モノマーを用いて得られた樹脂であれば使用可能であるが、好ましい樹脂としては、ステレン-アクリル系樹脂、特にステレン-メチルメタクリレート樹脂、ステレン-アクリル酸2-エチルヘキシル、ステレン-アクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチルなどが挙げられる。

フッ素系樹脂としては、含フッ素ビニル系樹脂であれば使用可能であるが、特に好ましい樹脂としては、ポリファ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共聚合体などが挙げられる。

これら樹脂のフェライトに対するコーティング量は、0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%である。

また、ステレン系樹脂とフッ素系樹脂を併用する場合、フッ素系樹脂はコート剤中80重量%以

下、好ましくは、10重量%以下であることが望ましい。

これは、樹脂のコーティング量が10重量%を越えると、キャリアが凝集を起こす為であり、又、0.01重量%未満であると、コーティングされない部分が多くなり、一部のトナーの摩擦帶電量が低下し、カブリが悪くなる為である。

また、フッ素系樹脂使用量がコート剤中30重量%を越えると、フェライトにうまくコートされず、樹脂のみが遊離してしまう。よって、フッ素系樹脂使用量はコート剤中30重量%以下が好ましい。

上記コートフェライトキャリアは粒径分布がシャープであり、本発明のカラートナーキャップに対し好ましい摩擦帶電性が得られ、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

本発明に係るカラートナーと混合して二成分混合剤を調製する場合、その混合比率は混合剤中のトナー濃度として、2.0 重量%～14.0 重量%、好ましくは3.0 重量%～13.0 重量%にすると通常良

特開平2-293866 (12)

好な結果が得られる。トナー濃度が2.0%未満では固液混度が低く実用不可となり、15%を超えると、カブリや機内飛散を増加せしめ、固液剤の耐用年命を短める。

以下に、本発明に於ける各測定法について述べる。

(1) ガラス転移温度 T_g の測定

本発明に於ては、示差熱分析測定装置(DSC 測定装置)、DSC-T (バーキンエルマー社製) を用い測定する。

測定試料は5～10mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパン用い、測定温度範囲10℃～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

この昇温過程で、温度40～100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本

発明に於けるガラス転移温度 T_g とする。

(2) 分子量分布の測定

本発明に於ては、高速液体クロマトグラフィー(日本分光社製 JASCO TRJ ROTAR-VI HPLC system)にて測定した。カラムは、東洋ソーダ工業社製 Tosa TSK gel-2000, -3000, -4000, -5000を用い、溶媒はTHFを用いた。Detectorは、昭和電工社製 Shodex RISS-51であり、測定条件は、flow rate 4.1.0ml/min, カラム温度40℃, inj vol. 7.5μlを行った。

試料の分子量は、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製した校量線の対数値とカウント数との関係から算出した。

校量操作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製或いは東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^3 , 2.1×10^4 , 4×10^4 , 1.75×10^4 , 6.1×10^4 , 1.1×10^5 , 3.9×10^5 , 8.8×10^5 , 2×10^6 , 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチ

レン試料を用いるのが適当である。

(3) 粒度分布測定

測定装置としては、コールターカウンター TA-II型(コールター社製)を用い、粒度平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス(日利機器)及びEK-1バーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し電解液は1モル化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

測定法としては、前記電解水溶液100～150μl中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5mg加え、さらに測定試料を0.5～5mg加える。

試料を懸滴した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンター TA-II型により、アバチャードとして100μmアバチャードを用いて2～10μmの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

これら求めた体積平均分布、個数平均分布より、体積平均粒径、個数平均粒径、個数平均分布の5.04μm以下、体積平均分布の10.3μm以上の各値

を得る。

(4) 吸油量(DBP 法)の測定

吸油量の測定は、ASTM法D 2414-79に準拠して行う。

アブソーブトメーターのコックを操作し、自動ピュレット装置に気泡が残らない様に完全にDBP(クワチルフタリート)を倒した、装置の各諸元を次の条件にする。

- ① スプリング張力 1.66kg/cm
- ② ローター回転数 175 rpm
- ③ トルク用リミットスイッチの目盛 5
- ④ ダンバーバルブ 0.150
- ⑤ DBP の滴下速度 4 ml/min

DBP の滴下速度を実測により調整したのち、アブソーブトメーター混合室に一定量の乾燥試料を入れ、ピュレットカウンターを0点に合わせ、スイッチを自動にして滴下を開始する。トルクが設定点(この場合5)になるとリミットスイッチが作動して滴下が自動的に停止し、その時のピュレットカウンターの目盛(V)を読み、次式に

よって吸油量を算出する。

$$\text{OA} = \frac{V}{W} \times 100$$

OA : 吸油量 (ml/100g)

V : 装点 (リミットスイッチ作動点) までに用いた PSP の使用量 (ml)

W : 乾燥試料の重さ (g)

【実施例】

以下に実施例をもって本発明を詳細に説明する。

実施例1

プロポキシ化ビスフェノールヒアル酸を組合して得られたポリエステル樹脂 (Mn = 3,000, Mn = 17,000, Tg = 52°C, 硬度 = 90, 軟度 = 12) 100 重量部に対して、下記第1表の处方量の着色剤及び荷電剤を用いてフルカラートナーを得た。

(以下余白)

特開平2-203866 (13)

第1表 (フルカラートナー着色剤处方)	添加量 (重量比)	荷電剤の種類	添加量 (重量比)
トナー マゼンタ	C.I. ピクメントレッド122 C.I. ソルベントレッド49等 算(2) 法でフェノール樹脂 処理したもの	3.7 1.5 合クロム青遮蔽体	4.0
シアン	標準式③で示されるフロ シアンニン糊料 (n=2)	5.2	合クロム青遮蔽体
イエロー	C.I. ピグメントイエロー11	4.2	合クロム青遮蔽体
黒色	カーボンブラック 粒径63μm, 吸油量60cc/100g	1.5	合クロム青遮蔽体

カラー用トナーとした。

(以下余白)

その製造方法は、マスター・パッテ法で行った。まず、ポリエステル樹脂と前記着色剤のものを3本ロールミルで溶融混練し、冷却後ハンマーにて1mm以下に粗碎し、マスター・パッテ用着色樹脂を得た。次いで、前記所定量になる様にポリエステル樹脂、荷電剤剤及びマスター・パッテ用着色樹脂を秤量し、ヘンシェルミキサーにより予備混合した。この後、3本ロールミルで溶融混練し、冷却後ハンマーにて約1~2mm程度に粗粗碎し、次いで、エアジェット方式による微粉砕機で10μm以下の粒径に微粉砕した。さらに、得られた微粉砕物を分級して、マゼンタトナーについては体積平均粒径1.20μm、個数平均粒径0.35μm (従って、α = 1.21)、個数平均分布の5.04μm以下が30.0%、体積平均分布の20.2μm以上が0.1%に調整した。他のトナーについて、その粒度分布は第2表に示した。流动向上剤としてヘキサメチルジシラサンで処理したシリカ微粉末を、各分級品100重量部に0.5重量部、酸化アルミニウム微粉末を0.2重量部を外張り添加し、フル

特開平2-293866 (14)

キャリアとしては、ステレンーアクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル(共重合重量比50:20:10)を0.5重量%コーティングしたCu-Zn-Fe系フェライトキャリア(平均粒径41.5μm:250メッシュバス400メッシュオン85.5重量%)を用い、各色トナー濃度が5重量%になるよう現像剤を調製した。

これらの現像剤及びトナーを用いて、キヤノン製フルカラー複写機CLC-1で晒出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで1.5万枚の印刷後でも直着ロールへのオフセットは全くなく、カブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像が得られた。また、黒画像部は、暗いほど優れた深みのある黒色を呈していた。又、複写機内のトナーの輸送性は良好で、安定した画像濃度が得られた。OEPフィルムを使用した場合もトナーの透過性は非常に好みしいものであった。さらに、環境を低温低湿、高温高湿に変えて晒出し試験を行ったが、安定した画像濃度が得られた。

第2表 各トナー(着色樹脂含有量粒子) 分級品の粒度分布

トナー	体積平均径 D ₄ μm	底面平均径 D ₁ μm	D ₄ /D ₁	体積平均分布	
				5.04 μm以下	5.04 μm以上
シアノ	6.05	6.40	1.26	29.7 %	6.1 %
イエロー	7.59	6.20	1.27	32.0 %	6.0 %
マゼンタ	8.25	6.45	1.26	26.0 %	6.1 %

度が得られ、カブリもなく、トナー飛散も殆どない良好な結果が得られた。

また、ここで得られた画像を3ヶ月間日光照射したが、各色共退色することなく、晒出した時と変わらなかった。

実施例2

実施例1で得られた各トナーの分級品100重量部にヘキサメチルジシラザンで処理したシリカ散粉末を0.5重量部、酸化チタン0.2重量部を外添料としてフルカラー用トナーとした。それ以外は実施例1と同様にして、キヤノン製フルカラー複写機CLC-1で晒出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで1万枚の印刷後でもオフセットは発生せず、カブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像が得られた。また、黒画像部は、暗いほど優れた深みのある黒色を呈していた。又、複写機内のトナーの輸送性は良好で、安定した画像濃度が得られた。またOEPフィルムを使用した場合も透過性は良好であった。

さらに、環境を低温低湿、高温高湿に変えて晒出し試験を行ったが、カブリもなく、トナー飛散も少ないと良好な結果が得られた。また、ここで得られた画像を3ヶ月間日光照射したが、各色共退色することなく晒出した時と変わらなかった。

実施例3

(以下省略)

特開平2-293866 (15)

プロポキシ化ビスフェノール、エトキシ化ビスフェノール、テレフタル酸及びフマル酸を結合して得られたポリエスチル樹脂（重合度 = 2,100, 重合率 = 16,000, T_g = 60°C, 熔点 = 8, 0H値 = 22）100 重量部に対して、上記各方量（第3表）の着色剤及び複電刷毛剤を用いて、実施例1と同様に行い、第4表に示した粒度分布のトナー一分級品を調製した。流动向上剤として、ヘキサメチルシラジンで処理したシリカ散粉末を各トナー一分級品100 重量部に0.5 重量部を外添添加し、フルカラー用トナーとした。

（以下余白）

第3表 (フルカラートナー地方量)

トナー	着色剤 （以下 マゼンタ シアン イエロー 黒色）	添加量 (重量部)
マゼンタ	C.I. ピグメントレッド207 C.I. ベーシックバイオレット 10を量(3)注てフェノール樹脂に混したもの	4.0 1.5
シアン	C.I. ピグメントブルー15	4.5
イエロー	C.I. ピグメントイエロー17	4.0
黒色	カーボンブラックA 粒径60μm, 吸油量50cc/100g	4.0

第4表 (各トナー一分級品の粒度分析)

トナー	体積平均粒径 (μm)	面積平均粒径 (μm)	α (D4/D1)	個数平均分布 (D4/D1)	体積平均分布 20.2 μm以上	体積平均分布 20.2 μm以下
マゼンタ	12.55	10.52	1.19	4.6 %	0.1 %	
シアン	11.85	9.76	1.21	10.0 %	0.0 %	
イエロー	13.03	10.40	1.21	8.2 %	0.3 %	
黒色	13.40	10.95	1.22	7.8 %	0.5 %	

キャリアは、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体（共重合重量比6:2）ヒステレン-アクリル-2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル（共重合比45:20:35）を50:50の重量比で0.7 重量%コーティングしたCu-Zn-Te系フェライトキャリア（平均粒径45μm:250 メッシュバス 100 メッシュオン 93.5 重量%）を用い、各色トナー濃度が1重量%になるよう現像剤を調製した。

これらの現像剤及びトナーを用いて、キヤノン製フルカラー複写機(C-1)で画出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで1.3 万枚の印刷後でも複数ローラーのオフセットではなく、カブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像が得られ、また、黒画像部は既べい性に優れた深みのある黒色を呈していた。又、複写機内のトナーの搬送性は良好で、安定した画像精度が得られた。OHP フィルムを使用した場合もトナーの透過性は非常に良好であった。

特開平2-293866 (16)

さらに、環境を低温低湿、高温高湿に変えて図出し試験を行ったが、安定した画像濃度が得られ、カブリもなく、トナー飛散も殆どない良好な結果が得られた。

ここで得られた画像を3ヶ月間日光照射したが、各色共、退色することなく晒出しした時と変わらなかった。

比較例1

マゼンタトナー用着色剤として、C.I.ベーシックバイオレット10を1.1重量部を用いた以外は実施例1と同様にして、マゼンタトナー分級品を調製した（体積平均粒径8.02μm、個数平均粒径8.11μm（ $\alpha=1.23$ ）、個数平均分布5.04μm以下10.4%、体積平均分布20.2μm以上0.1%）。他色のトナー分級品は、実施例1で用いたものを使用した。

この後は実施例1と同様にして、現像剤及びトナーを調製し、キヤノン製フルカラー複写機CLC-1で晒出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで1万枚の複写後

でも、カブリのない良好な画像が得られた。また、複写機内のトナーの飛散性は良好で、安定した画像濃度が得られた。OPPフィルムを使用した場合もトナーの透過性は良好であった。

しかし、環境を低温低湿、高温高湿に変えて図出し試験を行うと、低温低湿ではマゼンタ色がやや濃度低下し、少々カブリ（非画像部へのトナーの飛散）が認められ、高温高湿ではマゼンタトナーの飛散がやや多かった。

さらに、ここで得られた画像を3ヶ月間日光照射すると、マゼンタ色のみが退色した色再現の悪い程度の落ちた画像になった。

比較例2

マゼンタトナー用着色剤として、C.I.ピグメントレッド200 3.5重量部とフェノール封鎖処理を施していないC.I.ソルベントレッド49 1.4重量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてマゼンタトナー分級品を調製した（体積平均粒径8.22μm、個数平均粒径8.15μm（ $\alpha=1.23$ ）、個数平均分布5.04μm以下29.2%、体積平均分布20.2μm以上

0.1%）。他色のトナー分級品は、実施例1で用いたものを使用した。

この後は、実施例1と同様にして、現像剤及びトナーを調製し、キヤノン製フルカラー複写機CLC-1で晒出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで図を出すと、色再現がますますのものが得られたが、マゼンタ単色モードで図を出すと、単色側の分散が悪く、着色剤のブツブツ模様が出ていた。

比較例3

マゼンタトナー用着色剤として、C.I.ピグメントレッド200 4.4重量部のみを用いた以外は、実施例1と同様にして、マゼンタトナー分級品を調製した（体積平均粒径8.07μm、個数平均粒径8.10μm（ $\alpha=1.14$ ）、個数平均分布5.04μm以下31.1%、体積平均分布20.2μm以上0.1%）。他色トナー分級品は、実施例1で用いたものを使用した。

この後は実施例1と同様にして、現像剤及びトナーを調製し、キヤノン製フルカラー複写機

CLC-1で晒出し試験を行った。

その結果、得られた図は密度の落ちた色再現性の悪いものであった。

比較例4

マゼンタ色とシアン色トナーの分級品を第3表の様に調製した以外は、実施例1と同様にして現像剤及びトナーを調製した。

（以下余白）

特開平2-293866 (17)

実施例1と同様にして、キヤノン製フルカラー複写機CLC-1で画出し試験を行った。

その結果、マゼンタトナーの紙内飛散は非常に悪く、得られた面に飛び散った状態で付着していた。また、シアントナーは非常に濃度が低く、カブリも悪かった。従って、得られた画像は色再現が悪く、カブリの悪いものであった。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のカラー画像形成方法により、画出し試験、例えば1.5万枚の耐久後でも、オフセットは発生せず、カブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像を得ることができる。

また、黒画像部は、顔料性に優れた薄みのある黒色を得ることができる。

また、複写機内のトナーの搬送性は良好で、安定した画像濃度が得られ、さらに、低温低湿、高温高湿環境下においても、カブリ、トナー飛散も殆どない良好な画像を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第5表

トナー	体積平均粒径 04 μm	個数平均粒径 D1 μm	体積平均分布		個数平均分布 20.2 μm以下	体積平均分布 20.2 μm以上
			a (04/01)	b (04 μm以下)		
マゼンタ	17.0	9.9	1.72	7.0 %	12.5 %	0 %
シアン	3.9	2.7	1.44	8.4 %	0 %	0 %

第1図は、本発明に係るカラー電子写真方法を適用するフルカラー電子写真機の一例を示す略略図である。

- | | |
|-------------|---------------|
| 1 … 撮光ドラム | 2 … 視像器 |
| 3 … 供給オッパー | 4 … トナー搬送ケーブル |
| 5 … 着陸円 | 6 … 記写ドラム |
| 7 … グリッパー | 8 … 記写帶電器 |
| 9 … 分離帯電器 | 10 … 定着器 |
| 11 … 視像スリーブ | 12 … 供給スクリュー |

出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田善哉
代理 法辻敬介

特開平2-293866 (18)

第1図

